

Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting

Blatt 3

WS 2010/11

reversible adiabatische Expansion:

Adiabatische Prozesse laufen ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ab, d. h. $\delta q = 0$. Demnach muss die Änderung der inneren Energie des Systems der geleisteten Arbeit entsprechen (nach $dU = \delta q + \delta w$, 1. Hauptsatz). Dies führt für ideale Gase auf die Adiabatengleichung

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad \text{mit } \gamma = \frac{c_{p,m}}{c_{v,m}}$$

Wärmekapazität und Enthalpie:

Die Wärmekapazität eines Körpers beschreibt allgemein das Ausmaß, in dem sich die Temperatur eines Körpers durch Wärmezufuhr erhöht. Für die Berechnung muss zwischen isochoren und isobaren Prozessen unterschieden werden:

Im Fall konstanten Volumens entspricht die Wärme der inneren Energie des Systems, die molare Wärmekapazität ist definiert als

$$c_{v,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

Bei isobaren Zustandsänderungen hingegen wird zusätzlich Arbeit geleistet, sodass hier die Wärme nicht gleich der inneren Energie des Stoffes, sondern seiner Enthalpie H ist, für die $H = U + pV$ gilt.

Die molare Wärmekapazität ist dann definiert als

$$c_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

Für ein ideales Gas ergibt sich daraus $c_{v,m} = \frac{3}{2}R$ bzw. $c_{p,m} = \frac{5}{2}R$.

Boltzmannscher Exponentialsatz:

Zur Berechnung der inneren Energie eines Stoffes auf molekularer Ebene ist es notwendig, die Besetzung der einzelnen Energieniveaus zu kennen. Der Anteil der Moleküle in einem Energieniveau ε_i ist eine Funktion der Temperatur und wird beschrieben durch den Boltzmannschen Exponentialsatz

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}$$

Aufgabe 11 (Tutorium)

Eine Probe aus vier Molekülen hat die Gesamtenergie $4E$. Jedes Molekül kann Zustände mit den Energiewerten iE besetzen ($i = 0, 1, 2, \dots$). Erstellen Sie eine Tabelle der möglichen Konfigurationen und berechnen Sie die dazugehörige Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten, gegeben durch

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots n_N!}$$

Welches sind die wahrscheinlichsten bzw. unwahrscheinlichsten Konfigurationen? (Beschreiben Sie die Konfigurationen durch Zahlentupel der Form $(n_0, n_1, n_2, n_3, n_4)$, wobei n jeweils die Besetzungszahl des n -ten Energieniveaus ist). Suchen Sie auch eine möglichst wahrscheinliche Konfiguration für ein System aus 40 Molekülen mit einer Gesamtenergie von $40E$.

Bitte wenden →

Aufgabe 12 (Tutorium)

Ein offener Kessel mit 1,5 kg kochendem Wasser wird weiter erhitzt bis das Wasser vollständig verdampft ist. Berechnen Sie a) die geleistete Arbeit w , b) die zugeführte Wärme q , c) die Änderung der inneren Energie ΔU und d) die Enthalpieänderung ΔH für diesen Prozess. Behandeln Sie $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ als ideales Gas und verwenden Sie $\Delta H_{\text{verd,m}} = 40,6 \text{ kJ/mol}$ bei 373 K.

Aufgabe 13 (Tutorium)

Ein System aus 2 mol CO_2 ist bei 25°C in einem Zylinder mit 10 cm² Querschnitt eingeschlossen. Es soll adiabatisch gegen einen Druck von 10 bar expandieren, wobei der Kolben um 20 cm bewegt wird. Wie groß sind w , q , ΔU , ΔH und ΔT für diesen Vorgang? Gehen Sie von idealem Verhalten des CO_2 aus sowie einer molaren Wärmekapazität $c_{v,m}$ von 3,5 R.

Aufgabe 14 (Übung)

In einem Behälter sind bei einem Anfangsdruck von 3 bar 65 g Xenon eingeschlossen. Das Gas soll sich adiabatisch ausdehnen

- reversibel auf 2 bar bzw.
- irreversibel gegen einen Druck von 2 bar.

Die Anfangstemperatur ist 25°C, welche Endtemperatur wird jeweils erreicht? Betrachten Sie Xenon als ideales Gas.

Was ändert sich qualitativ in der Herleitung der Adiabatengleichung für den Fall eines realen Gases?

Aufgabe 15 (Übung)

- Geben Sie jeweils die Anzahl der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade für die folgenden Moleküle an: HCl , CO_2 , H_2O , CH_4
- Betrachtet wird ein lineares zweiatomiges Molekül mit einer Infrarotabsorption bei $2 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, d.h. einer Energiedifferenz $\Delta E = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ zwischen Grundzustand ($E=0$) und erstem angeregtem Schwingungszustand. Welcher Anteil der Moleküle ist bei Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) im Grundzustand bzw. im ersten angeregten Schwingungszustand? Geben Sie unter Berücksichtigung Ihres Ergebnisses die molare Wärmekapazität $C_{V,m}$ der oben genannten Moleküle bei Raumtemperatur an.

Aufgabe 16 (Übung)

Der Anteil der Schwingungsenergie an der inneren Energie eines Stoffes ist gegeben durch

$$U_m(T) = N_A \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i \varepsilon \exp\left(-\frac{i \varepsilon}{kT}\right)}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{i \varepsilon}{kT}\right)}$$

- Zeigen Sie, dass sich dieser Ausdruck umformen lässt zu

$$U_m(T) = N_A \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1}$$

- Zeigen Sie außerdem, dass gilt

$$c_{V,m}(T) = R \left(\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right)^2} \right)$$

- Betrachten Sie die Grenzwerte $T \rightarrow 0$ und $T \rightarrow \infty$ für $C_{V,m}(T)$.